

Unsatd. fats with low m and derivs., useful in surfactant prod are obtd. by hydrolysing lauric oil and fractional crystallisation of fatty acids before hydrogenation to unsatd. fatty alcohol and opt. modification

Patent Number : **DE4425180**

International patents classification : C07C-067/08 C07C-069/30 C11C-001/04 C11C-001/08 C11C-003/12 C07C-027/04 C07C-033/02 C07C-033/025 C07C-027/02 C07C-027/26 C07C-029/136 C07C-029/149 C07C-041/02 C07C-043/03 C07C-051/43 C07C-069/007 C07C-305/06 C11D-001/66

• **Abstract :**

DE4425180 A Unsatd. fats with improved cold properties are obtd. by: (a) hydrolysing lauric oil (I) into fatty acids and glycerol; (b) subjecting the resultant fatty acids to fractional crystallisation; and (c) hydrogenating the predominantly unsatd. fatty acid fraction to the corresp. unsatd. fatty alcohols (II) with an I2 number of 85-100, opt. after conversion to the lower alkyl ester.

Also claimed are: (A) the use of (I) in the prodn. of (II); and (B) methods of producing and converting (II) to derivs..

USE - (I) and modified (I) are used in the prodn. of surfactants (claimed).

ADVANTAGE - (I) also having good colour and odour quality can be produced from vegetable oils with a low I2 number. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4425180 A1 19960118 DW1996-08 C07C-033/02 9p \* AP: 1994DE-4425180 19940716

**WO9602619**

A1 19960201 DW1996-11 C11C-003/12  
Ger 27p AP: 1995WO-EP02646 19950707 DSNW: CN JP US  
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
DE4425180 C2 19970507 DW1997-23 C07C-033/02 9p AP:  
1994DE-4425180 19940716  
EP-771345 A1 19970507 DW1997-23 C11C-003/12 Ger FD:  
Based on WO9602619 AP: 1995EP-0943545 19950707; 1995WO-EP02646 19950707 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL  
JP10502654 W 19980310 DW1998-20 C07C-033/025 17p FD:  
Based on WO9602619 AP: 1995WO-EP02646 19950707; 1996JP-0504655 19950707

**US5917097**

A 19990629 DW1999-32 C07C-027/04  
FD: Based on WO9602619 AP: 1995WO-EP02646 19950707;  
1997US-0776036 19970610  
EP-771345 B1 20010110 DW2001-03 C11C-003/12 Ger FD:  
Based on WO9602619 AP: 1995EP-0943545 19950707; 1995WO-EP02646 19950707 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL  
DE59508959 G 20010215 DW2001-11 C11C-003/12 FD: Based  
on EP-771345; Based on WO9602619 AP: 1995DE-5008959  
19950707; 1995EP-0943545 19950707; 1995WO-EP02646  
19950707  
ES2153505 T3 20010301 DW2001-18 C11C-003/12 FD: Based  
on EP-771345 AP: 1995EP-0943545 19950707  
CN1150448 A 19970521 DW2001-24 C11C-003/12 AP:  
1995CN-0193525 19950707  
Priority n° : 1994DE-4425180 19940716  
Covered countries : 20  
Publications count : 10  
Cited patents : DE1228603; DE4129622; EP-370273; US4338221

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
(COGN-) COGNIS DEUT GMBH

Inventor(s) : ANSMANN A; BOEHR C; DEMMERING G;  
KOEHLER M; KOMP H; STEINBERNER U; WESTFECHTEL A;  
BOHR C

• **Accession codes :**

Accession N° : 1996-069616 [08]  
Sec. Acc. n° CPI : C1996-022721

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D08-B13 D11-A03  
E10-E04F E10-G02D  
Derwent Classes : D21 D25 E17  
Compound Numbers : 9608-A1701-P 9608-  
A1702-P 9608-A1703-P

• **Update codes :**

Basic update code : 1996-08  
Equiv. update code : 1996-11; 1997-23;  
1998-20; 1999-32; 2001-03; 2001-11; 2001-  
18; 2001-24

Others :  
UE4

2001-04; 2001-05





**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>C11C 3/12, C07C 27/02, 29/149, 33/025, C11D 1/66</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/02619</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Februar 1996 (01.02.96)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP95/02646 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 7. Juli 1995 (07.07.95)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 44 25 180.7      16. Juli 1994 (16.07.94)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KÖHLER, Michael [DE/DE]; Amselweg 19, D-40822 Mettmann (DE). WESTFECHTEL, Alfred [DE/DE]; Rotdornweg 7, D- 40723 Hilden (DE). DEMMERING, Günther [DE/DE]; Von-Galen-Strasse 40, D-42653 Solingen (DE). KOMP, Horst-Dieter [DE/DE]; Kolpingstrasse 33, D-40764 Langen- feld (DE). BÖHR, Christiane [DE/DE]; Kölner Strasse 30, D-51379 Leverkusen (DE). ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). STEINBERNER, Udo [DE/DE]; Lortzingerstrasse 67, D-40724 Hilden (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title: UNSATURATED FATS WITH IMPROVED LOW-TEMPERATURE BEHAVIOUR</b> <b>(54) Bezeichnung: UNGESÄTTIGTE FETTSTOFFE MIT VERBESSEITEM KÄLTEVERHALTEN</b>  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns unsaturated fats with improved low-temperature behaviour which are obtained by: (a) dissociating lauric acid oils into fatty acids and glycerol; (b) subjecting the resultant dissociated fatty acids to fractionated crystallisation; and (c) hydrogenating the fraction of predominantly unsaturated fatty acids, optionally after converting them into low alkyl esters, to form the corresponding unsaturated fatty alcohols in the iodine value range of 85 to 100. The fats are further characterized by improved quality of colour and smell and are suitable for preparing fatty chemical secondary products, such as alkoxylates, ether sulphates, sulphates and esters, for example.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es werden ungesättigte Fettstoffe mit verbessertem Kälteverhalten vorgeschlagen, die man erhält, indem man (a) Lauricöle in Fettsäuren und Glycerin spaltet, (b) die resultierenden Spaltfettsäuren einer fraktionierten Kristallisation unterwirft und (c) die Fraktion der überwiegend ungesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls nach Überführung in die Niedrigalkylester zu den entsprechenden ungesättigten Fettalkoholen im Iodzahlbereich 85 bis 100 hydriert. Die Fettstoffe zeichnen sich zudem durch eine verbesserte Farb- und Geruchsqualität aus und eignen sich zur Herstellung von fettchemischen Folgeprodukten, wie beispielsweise Alkoxylate, Ethersulfate, Sulfate und Ester.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## **Ungesättigte Fettstoffe mit verbessertem Kälteverhalten**

---

### **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ungesättigte Fettstoffe mit verbessertem Kälteverhalten, die man erhält, indem man ausgewählte Pflanzenöle in Fettsäuren und Glycerin spaltet, die resultierenden Spaltfettsäuren einer fraktionierten Kristallisation unterwirft und die dabei anfallende Fraktion weitgehend ungesättigter Fettsäuren, gegebenenfalls nach Überführung in die Methylester, unter Erhalt der Doppelbindungen zu den entsprechenden Fettalkoholen hydriert. Die Erfindung erstreckt sich ferner auf Derivate der ungesättigten Fettalkohole sowie auf Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel. Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung ausgewählter Pflanzenöle zur Herstellung ungesättigter Fettalkohole.

### **Stand der Technik**

Fettstoffe, insbesondere ungesättigte Fettalkohole, stellen wichtige Zwischenprodukte für eine große Anzahl von Erzeugnissen der chemischen Industrie dar, wie z.B. für die Herstellung von Tensiden und kosmetischen Produkten. Eine Über-

sicht zu diesem Thema findet sich beispielsweise von U.Ploog et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 109, 225 (1983).

Die Herstellung ungesättigter Fettalkohole gelingt nicht auf Basis petrochemischer Rohstoffe und Verfahren. Man geht vielmehr von mehr oder minder ungesättigten Fettsäuren oder deren Methylestern auf Basis nachwachsender Rohstoffe aus, die beispielsweise in Gegenwart von chrom- und/oder zinkhaltigen Mischoxidkatalysatoren unter Erhalt der Doppelbindungen hydriert werden [vgl. Ullmann's Enzyklopaedie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl., Bd.11, S. 436f].

Die Herstellung ungesättigter Fettalkohole kann grundsätzlich auf drei Wegen erfolgen:

1. Fette und Öle werden einer Druckspaltung mit Wasser unterworfen. Nach Abtrennung des wäßrigen Glycerins werden Spaltfettsäuren erhalten, die Gemische gesättigter und ungesättigter Fettsäuren darstellen. Da eine gemeinsame Hydrierung dieser Säuren das Verhältnis gesättigter und ungesättigter Anteile nicht beeinflussen kann, werden auf diesem Wege nur Fettalkohole einer niedrigen Iodzahl im Bereich kleiner 85 erhalten, die weniger bevorzugt sind.
2. Eine destillative Trennung gesättigter und ungesättigter C<sub>16/18</sub>-Fettsäuren ist destillativ nicht möglich. Abweichend von (1) können die Spaltfettsäuren jedoch über den Weg der "Umnetztrennung" in einen überwiegend gesättigten und einen überwiegend ungesättigten Fettsäureschnitt überführt werden. Die Hydrierung des ungesättigten Fett-

säureanteils liefert technische Oleylalkohole eines Iodzahlbereiches von etwa 85 bis 100.

3. Weiterhin ist es möglich, hochungesättigte Pflanzenöle einer Umesterung zu unterwerfen, bei der Methylester mit einem vergleichsweise geringen Anteil an gesättigten Homologen anfallen. Eine Umnetztrennung ist in diesem Fall weder möglich, noch erforderlich, da die Hydrierung unmittelbar hochungesättigte Fettalkohole ( $IZ > 100$ ) liefert.

Die drei genannten Verfahren werden seit langem kommerziell zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen genutzt. Es ist naheliegend, zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen auch Ausgangsstoffe einzusetzen, die bereits eine hohe Iodzahl aufweisen.

Beispiele für geeignete Einsatzprodukte gemäß Verfahren 1 sind Fette und Öle mit einer Iodzahl im Bereich von 40 bis 70, wie beispielsweise Rindertalg, Schweineschmalz, Palmöl oder Palmstearin. Für die Herstellung hochungesättigter Fettalkohole nach Verfahren 3 kommen z.B. Rapsöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Leinöl oder Erdnußöl in Frage.

Einsatzstoffe wie beispielsweise Kokos- oder Palmkernöl sind bislang zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen des Iodzahlbereiches 90 bis 100 nicht in Betracht gezogen worden, da sie einen zu geringen Anteil ungesättigter Species enthalten.

Die nach den oben geschilderten Verfahren erhältlichen ungesättigten Fettalkohole des Marktes weisen jedoch verschiedene Nachteile auf: Produkte mit einer Iodzahl unterhalb von 80 sind wachsartig. Neben des unvorteilhaften Erstarrungspunktes weisen sie die Vorteile, die mit der ungesättigten Struktur verbunden sind, naturgemäß nur partiell auf. Hochungesättigte Fettalkohole (Iodzahl > 100) enthalten einen signifikanten Anteil an mehrfach ungesättigten Homologen und sind damit weniger autoxidationsstabil. Die Produkte sind zwar flüssig, lassen sich jedoch nur mit Schwierigkeiten in cremige oder pastöse Formulierungen einarbeiten. Aus anwendungstechnischer Sicht kommen daher am ehesten ungesättigte Fettalkohole des Iodzahlbereiches 85 bis 100 in Frage. Diese sind jedoch oftmals sowohl bezüglich ihrer Farbe als auch der Geruchsqualität nicht zufriedenstellend und weisen für viele Anwendungen einen ebenfalls unvorteilhaft hohen Erstarrungspunkt auf.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ungesättigte Fettalkohole mit einer Iodzahl im Bereich von 85 bis 100 auf Basis pflanzlicher Rohstoffe - sowie entsprechende Folgeprodukte - zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere durch ein verbessertes Kälteverhalten sowie Farb- und Geruchsqualität auszeichnen.



### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind ungesättigte Fettstoffe mit verbessertem Kälteverhalten, dadurch erhältlich, daß man

- (a) Lauricöle in Fettsäuren und Glycerin spaltet,
- (b) die resultierenden Spaltfettsäuren einer fraktionierten Kristallisation unterwirft und
- (c) die Fraktion der überwiegend ungesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls nach Überführung in die Niedrigalkylester zu den entsprechenden ungesättigten Fettalkoholen im Iodzahlbereich 85 bis 100 und vorzugsweise 90 bis 95 hydriert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den Einsatz von ausgewählten Pflanzenölen eines niedrigen Iodzahlbereiches sowie die Aufreinigung der auf dieser Basis als Zwischenstufen hergestellten ungesättigten Fettsäuren in der Hydrierung erstmals ungesättigte, pflanzliche Fettalkohole erhalten werden, die nicht nur außergewöhnlich gute Farb- und Geruchseigenschaften aufweisen, sondern sich zudem noch in gewünschter Weise durch ein besonders vorteilhaftes Kälteverhalten auszeichnen. Der Einsatz der genannten niederiodzahligen Rohstoffe in ein an sich bekanntes Verfahren, das aus ökonomischen Gründen bislang nur für die Anwendung auf Rohstoffe mit deutlichen höheren Iodzahlen bekannt gewesen ist, erscheint im Hinblick auf die gefundenen überraschenden Effekte neu und erfinderisch.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung bestehen ferner in Derivaten mit ebenfalls vorteilhaftem Kälteverhal-

ten sowie verbesserten Farb- und Geruchseigenschaften, die man erhält, indem man die eingangs genannten ungesättigten Fettalkohole in an sich bekannter Weise

- \*\*\* alkoxyliert;
- \*\*\* alkoxyliert, sulfatiert und neutralisiert;
- \*\*\* sulfatiert und neutralisiert; bzw.
- \*\*\* mit aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen verestert.

### Herstellverfahren

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ungesättigter Fettstoffe mit verbessertem Kälteverhalten, bei dem man

- (a) Lauricöle in Fettsäuren und Glycerin spaltet,
- (b) die resultierenden Spaltfettsäuren einer fraktionierten Kristallisation unterwirft und
- (c) die Fraktion der überwiegend ungesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls nach Überführung in die Niedrigalkylester zu den entsprechenden ungesättigten Fettalkoholen im Iodzahlbereich 85 bis 100 und vorzugsweise 90 bis 95 hydriert.

### Lauricöle

Unter Lauricölen sind Palmkern-, Kokos- und Babassuöl sowie deren Abmischungen zu verstehen, die einen Schwerpunkt ihrer

C-Kettenverteilung im Bereich C<sub>12</sub> bis C<sub>14</sub> aufweisen. Typische Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 gegeben:

Tabelle 1  
Typische Zusammensetzung Palmkern- und Kokosöl

<u>Fettsäurekomponente</u>	<u>Palmkernöl</u> Gew.-%	<u>Kokosöl</u> Gew.-%
Capronsäure	0 - 1	0 - 1
Caprylsäure	3 - 10	6 - 9
Caprinsäure	3 - 14	6 - 10
Laurinsäure	37 - 52	44 - 51
Myristinsäure	7 - 17	13 - 18
Palmitinsäure	2 - 9	8 - 10
Stearinsäure	1 - 3	1 - 3
Ölsäure	11 - 23	6 - 8
Linolsäure	1 - 3	0 - 3
Verseifungszahl	245 - 255	250 - 264
Iodzahl	14 - 23	8 - 11
Schmelzpunkt (°C)	26 - 26	23 - 26

Im Sinne der Erfindung sind andere Fette und Öle bzw. deren Abmischungen, die ebenfalls Iodzahlen im Bereich von 5 bis 25, einen Gehalt an C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettsäuren im Bereich von 30 bis 55 Gew.-% und einen Linol(en)säuregehalt von in Summe < 5 Gew.-% aufweisen, als glatte Äquivalente anzusehen, die von der vorliegenden Lehre mitumfaßt werden.

Bevorzugt ist der Einsatz von Palmkernöl, auf dessen Basis sich im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens ein technischer Oleylalkohol mit einer Iodzahl von 94, einem Erstarungspunkt von 7°C, einer Farbe von 10 Hazen und einer Zusammensetzung von 5 Gew.-% C<sub>16</sub> und 95 Gew.-% C<sub>18</sub> herstellen läßt.

### Spaltung

Unter dem Begriff Spaltung ist die Verseifung bzw. Hydrolyse von Glycerinfettsäure(partial)estern zu Glycerin und Fettsäuren zu verstehen. Das Verfahren geht auf E. Twitchell zurück, der 1898 ein Normaldruckverfahren zur Spaltung von Triglyceriden entwickelt hat, bei der die Hydrolyse in Gegenwart von Schwefelsäure und einem Naphthalin/Ölsäure-Gemisch (Twitchell-Reagenz) durchgeführt wurde. Seit der Entwicklung von geeigneten Edelstählen in den 30er Jahren wird die seit 1854 bekannte Druckspaltung von Fetten auch großtechnisch mit Wasserdampf durchgeführt [vgl. Pat. Sci. Technol., 89, 297 (1987)]. Letztere ist neben dem EMERSOL-Verfahren im Sinne der Erfindung bevorzugt.

### Fraktionierte Kristallisation und Umnetztrennung

Die Trennung von gesättigten und ungesättigten C<sub>16/18</sub>-Fettsäuren wird als fraktionierte Kristallisation durchgeführt. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um eine Umnetztrennung.

Unter dem Begriff Umnetztrennung ("Rolling-up Process") versteht man die Trennung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit in der Regel 12 bis 18 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, die auf destillativem Wege infolge der sehr ähnlichen Siedepunkte nicht oder nur mit hohem technischen Aufwand durchgeführt werden kann. Eine Übersicht zu diesem Thema ist von K.Schmid in *Fat Sci.Technol.* 89, 237 (1987) veröffentlicht worden.

Das Verfahren der Umnetztrennung wurde zu Beginn der 60er Jahre für die Trennung von Talgfettsäure in einen C<sub>16</sub>/18-Palmitin/Stearinschnitt ("Stearin") und einen Ölsäureanteil ("Olein") entwickelt, ist jedoch auch auf Spaltfettsäuren einer breiteren C-Kettenverteilung anwendbar. Für den Fall der Talgfettsäure arbeitet das Verfahren in der Weise, daß die technische Fettsäuremischung zunächst auf niedrigen Temperaturen von ca. 5°C abgekühlt wird, wobei eine Kristallisation der Palmitin-/Stearinsäure in der flüssigen Ölsäure unter Bildung einer Dispersion stattfindet. An dieser Stelle könnte zwar bereits eine physikalische Trennung durchgeführt werden, es zeigt sich jedoch, daß beispielsweise bei einer Filtration zu große Anteile von Ölsäure an den Palmitin-/Stearinsäurekristallen anhaften. Um die Ölsäure von den Kristallen "abzuwaschen" setzt man der Dispersion eine wäßrige Netzmittellösung - beispielsweise ein wäßriges Alkylsulfat - zu. Beim anschließenden Zentrifugieren dieser Emulsion/Dispersion erfolgt eine Spaltung der Emulsion in eine Ölsäurephase und eine Wasser/gesättigte Fettsäuren-Dispersion, die in einem Separator getrennt werden können. Die Palmitin-/Stearinsäure-Wasserdispersion wird dann auf etwa 50 bis 80°C erwärmt und die geschmolzene Palmitin-/Stearinsäure von der

wäßrigen Netzmittellösung abgetrennt, die in den Prozeß zurückgeführt wird.

### Hydrierung

Die Reduktion von Estern mit metallischem Natrium in Gegenwart eines Alkohols wurde schon 1903 von Bouveault und Blanc entdeckt. Die großtechnische Herstellung von Fettalkoholen erfolgt heute jedoch praktisch ausschließlich durch Hochdruckhydrierung von destillierten bzw. fraktionierten Methylester- bzw. Fettsäureschnitten in einem oder mehreren hintereinandergeschalteten Festbett- oder Schachtreaktoren bei Temperaturen von 200 bis 250°C und einem Wasserstoffdruck von 200 bis 300 bar. Dazu werden Fettsäure oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Niedrigalkylester, vorzugsweise jedoch Methylester, kontinuierlich gegen den Wasserstoffdruck in die Anlage gepreßt, auf Reaktionstemperatur erhitzt und am Reaktorkopf aufgegeben. Zur Herstellung ungesättigter Fettalkohole werden üblicherweise Adkins-Katalysatorschüttungen auf Basis von Cu/Cr/Zn und/oder Cu/Cr/Cd-Mischoxiden eingesetzt; in diesem Fall kommt es zu einer selektiven Hydrierung der Carboxyl(at)gruppe unter Erhalt der im Fettrest enthaltenen Doppelbindungen.

Neben der Festbettfahrweise kann die Hydrierung auch in der Rieselfphase durchgeführt werden. Auch bei dieser Verfahrensvariante durchströmen Fettsäure bzw. Ester und Wasserstoff den Reaktor bei einer Temperatur von 200 bis 300°C und einem Druck von 250 bis 300 bar von oben. Jedoch sind hier die Kreislasmengen und der molare Wasserstoffüberschuß erheblich

geringer, was sich in kleineren Anlagendimensionen wieder spiegelt. Als Katalysatoren werden Silikagel-Trägerkontakte mit 20 bis 40 Gew.-% der eingangs genannten Cupferchromite verwendet. Diese Katalysatoren besitzen zwar eine hohe mechanische Stabilität, sind jedoch wegen ihres geringen Gehaltes an Aktivsubstanz anfälliger gegen Vergiftungen als Massivkontakte und besitzen daher kürzere Standzeiten.

Vorzugsweise werden die resultierenden Fettalkohole anschließend unter Abnahme eines Vorlaufes (etwa 5 Gew.-%) in an sich bekannter Weise destillativ gereinigt.

Falls gewünscht, kann sich an die Reinigung eine erneute fraktionierte Kristallisation ("Winterisierung") anschließen.

#### Abmischungen

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung können die neuen ungesättigten Fettalkohole auf Basis von Palmkern- und/oder Kokosöl konventionellen gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen zugemischt werden. Der Vorteil besteht darin, daß die Mischungen ebenfalls verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

So weist beispielsweise eine Mischung aus 60 bis 65 Gew.-% eines erfindungsgemäßen technischen Oleylalkohols auf Basis Palmkernöl und 35 bis 40 Gew.-% eines konventionellen Oleylalkohols (HD Ocenol(R) 60/65, Henkel KGaA) einen Erstarrungspunkt unterhalb von 20°C auf; der Erstarrungspunkt eines von

seiner Zusammensetzung her vergleichbaren Oleylalkohols (HD Ocenol(R) 70/75, Henkel KGaA) auf Basis Rindertalg liegt hingegen bei 22°C.

### Derivatisierung

Wie schon eingangs geschildert, besteht eine weitere Erkenntnis der vorliegenden Erfindung darin, daß die hervorragenden Eigenschaften der primär hergestellten ungesättigten Fettalkohole auch nach Derivatisierung erhalten bleiben. Hierzu zählen:

\*\*\* **Alkoxylierung.** Alkoxylate der ungesättigten Fettalkohole werden an sich bekannter Weise durch Anlagerung von Ethylen- und/oder Propylenoxid in Gegenwart basischer Katalysatoren wie z.B. Natriummethylat oder calcinierter Hydrotalcit erhalten und können sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Die Alkoxylate eignen sich z.B. als Waschmittelrohstoffe, Emulgatoren im Bereich der Textiltechnik, bei Bohr- und Schneidölen sowie in kosmetischen Formulierungen.

\*\*\* **Alkoxylierung/Sulfatierung.** Ethersulfate der ungesättigten Fettalkohole werden in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung, nachfolgende Sulfatierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure sowie abschließende Neutralisation mit Basen erhalten. Die Produkte eignen sich als Waschrohstoffe.



\*\*\* Sulfatierung. Fettalkoholsulfate auf Basis der ungesättigten Alkohole werden in an sich bekannter Weise durch Sulfatierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure sowie abschließende Neutralisation mit Basen erhalten. Die Produkte eignen sich ebenfalls als Waschrohstoffe und Hilfsmittel in der Textiltechnik.

\*\*\* Veresterung. Ester der ungesättigten Fettalkohole werden in an sich bekannter Weise durch katalytische Umsetzung mit aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 22, vorzugsweise 6 bis 22 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen erhalten. Typische Beispiele sind Umsetzungen eines erfindungsgemäßen technischen Oleylalkohols (Iodzahl 95) mit Essigsäure, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Vorlauffettsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, C<sub>12/14</sub>-Kokosfettsäure, C<sub>12/18</sub>-Kokosfettsäure oder C<sub>16/18</sub>-Talgfettsäure. Vorzugsweise wird die Veresterung mit Ölsäure unter Bildung eines Oleyloleats durchgeführt. Die Produkte eignen sich beispielsweise als Ölkörper zur Herstellung kosmetischer Mittel.

Weitere Derivatisierungen, die ebenfalls in Betracht kommen, sind Amidierung, Phosphatierung, die Bildung von Addukten mit Maleinsäureanhydrid sowie die Epoxidation, vorzugsweise nach Überführung der Oleylalkohole in die Methylester.



### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen ungesättigten Fettstoffe zeichnen sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik durch einen verbesserten Geruch, eine verbesserte Farbe und insbesondere durch ein vorteilhafteres Kälteverhalten aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ihre Verwendung zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel, wie z.B. Überfettungs- oder Lösungsmittel für Wirkstoffe, Cremes, Salben und Lotionen, Schmiermittel in der Metallbearbeitung sowie Antischaummittel in Dispersionsfarben, in denen sie in Mengen von 1 bis 75, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Lauricölen zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen im Iodzahlbereich von 85 bis 100 und vorzugsweise 90 bis 95 über den Weg der Spaltung, fraktionierten Kristallisation und Hydrierung.



### Beispiele

#### Allgemeine Herstellvorschriften

**Verfahren 1.** Die Einsatzstoffe wurden einer Druckspaltung unterworfen und das Glycerin/Wasser-Gemisch abgetrennt. Das resultierende Spaltfettsäurengemisch wurde nach Überführung in die Methylester ohne weitere Aufreinigung unter Erhalt der Doppelbindungen hydriert. Anschließend wurde das Produkt durch Destillation gereinigt.

**Verfahren 2.** Die Einsatzstoffe wurden einer Druckspaltung unterworfen und das Glycerin/Wasser-Gemisch abgetrennt. Das resultierende Spaltfettsäurengemisch wurde in der Umnetztrennung in einen Stearin- und einen Oleinanteil aufgetrennt. Das Olein, das etwa 80 Gew.-% Ölsäure enthielt, wurde mit Methanol verestert und im Anschluß unter Erhalt der Doppelbindungen hydriert. Anschließend wurde das Produkt durch Destillation gereinigt.

**Verfahren 3.** Die Einsatzstoffe wurden einer Umesterung mit Methanol unterworfen und von Glycerin und nicht umgesetztem Alkohol befreit. Das resultierende Methylestergemisch wurde ohne weitere Aufreinigung unter Erhalt der Doppelbindungen hydriert. Anschließend wurde das Produkt durch Destillation gereinigt.

Die Zusammensetzung der eingesetzten Rohstoffe ist in Tabelle 2 wiedergegeben (Prozentangaben als Gew.-%). Tabelle 3 können die anwendungstechnischen Daten der resultierenden ungesättigten Fettalkohole entnommen werden.



Tabelle 2  
Eingesetzte Rohstoffe

<u>Fettsäurekomponente</u>	<u>PK</u> %	<u>KK</u> %	<u>RT</u> %	<u>PM</u> %	<u>PS</u> %	<u>OL</u> %
Capronsäure	1	1	0	0	0	0
Caprylsäure	4	8	0	0	0	0
Caprinsäure	5	7	0	0	0	0
Laurinsäure	50	48	0	0	0	0
Myristinsäure	15	17	3	2	4	10
Palmitinsäure	7	9	27	42	72	3
Stearinsäure	2	2	22	5	10	0
Ölsäure	15	7	43	41	11	80
Linolsäure	1	1	5	10	3	7
Iodzahl	19	9	44	50	15	82

Legende: PK = Palmkernöl

KK = Kokosöl

RT = Rindertalg

PM = Palmöl

PS = Palmstearin

OL = Olivenöl





Tabelle 3

## Kenndaten der Produkte

Bsp.	Rohstoff	Ungesättigter Fettalkohol				
		IZ	Verf.	EP °C	Farbe Hazen	Geruch
1	Palmkernöl	94	2	7,0	10	+++
2	Kokosöl	91	2	8,5	15	++
V1	Palmkernöl	35	1	30,5	20	+
V2	Kokosöl	35	1	32,0	25	+
V3	Rindertalg	94	2	14,5	85	-
V4	Palmöl	94	2	15,5	90	-
V5	Palmstearin	94	2	17,0	90	-
V6	Olivenöl	112	2	7,0	25	+
V7	Olivenöl	108	3	7,0	120	+

Legende: IZ = Iodzahl  
 Verf. = Verfahrenstyp  
 EP = Erstarrungspunkt  
 Geruch = +++ = geruchsfrei  
 ++ = Geruch kaum wahrnehmbar  
 + = Geruch wahrnehmbar  
 - = Geruch deutlich wahrnehmbar

Beispiel 3:

Der ungesättigte Oleylalkohol aus Beispiel 1 wurde mit Palmkernfettsäure (Edenor(R) PK 1805, Henkel KGaA) verestert. Der resultierende Ester wies folgende Kennzahlen auf:

Hydroxylzahl	: 209
Iodzahl	: 94
Verseifungszahl	: 0,3
Erstarrungspunkt	: 7,2
Farbzahl (APHA)	: 10

Patentansprüche

1. Ungesättigte Fettstoffe mit verbessertem Kälteverhalten, dadurch erhältlich, daß man
  - (a) Lauricöle in Fettsäuren und Glycerin spaltet,
  - (b) die resultierenden Spaltfettsäuren einer fraktionierten Kristallisation unterwirft und
  - (c) die Fraktion der überwiegend ungesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls nach Überführung in die Niedrigalkylester zu den entsprechenden ungesättigten Fettalkoholen im Iodzahlbereich 85 bis 100 hydriert.
2. Fettstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole anschließend in an sich bekannter Weise alkoxyliert.
3. Fettstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole anschließend in an sich bekannter Weise alkoxyliert, sulfatiert und neutralisiert.
4. Fettstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole anschließend in an sich bekannter Weise sulfatiert und neutralisiert.
5. Fettstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole anschließend in an sich bekannter Weise mit aliphatischen Carbonsäuren mit

1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen verestert.

6. Verfahren zur Herstellung ungesättigter Fettstoffe mit verbessertem Kälteverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - (a) Lauricöle in Fettsäuren und Glycerin spaltet,
  - (b) die resultierenden Spaltfettsäuren einer fraktionierten Kristallisation unterwirft und
  - (c) die Fraktion der überwiegend ungesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls nach Überführung in die Niedrigalkylester zu den entsprechenden ungesättigten Fettalkoholen im Iodzahlbereich 85 bis 100 hydriert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lauricöle Palmkernöl und/oder Kokosöl einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lauricöle einer Druckspaltung mit Wasser unterwirft.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die fraktionierte Kristallisation nach dem Umnetzverfahren durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole anschließend in an sich bekannter Weise alkoxyliert.

11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole anschließend in an sich bekannter Weise alkoxyliert, sulfatiert und neutralisiert.
12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole anschließend in an sich bekannter Weise sulfatiert und neutralisiert.
13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole anschließend in an sich bekannter Weise mit aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen verestert.
14. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettalkohole mit weiteren gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen abmischt.
15. Verwendung von ungesättigten Fettstoffen nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel.
16. Verwendung von Lauricölen zur Herstellung ungesättigter Fettalkohole im Iodzahlbereich 85 bis 100 über den Weg der Spaltung, fraktionierten Kristallisation und Hydrierung nach Anspruch 1.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/02646

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11C3/12 C07C27/02 C07C29/149 C07C33/025 C11D1/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 370 273 (HENKEL) 30 May 1990 see page 6, line 55 - page 7, line 23 ---	1,6
A	DE,A,41 29 622 (HENKEL) 11 March 1993 see the whole document ---	1,6
A	DE,B,12 28 603 (HENKEL) 17 November 1966 see the whole document ---	1,6
A	US,A,4 338 221 (G.M. QUALEATTI) 6 July 1982 see the whole document -----	1,6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 1995

Date of mailing of the international search report

07.11.95.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-370273	30-05-90	DE-A-	3837947	10-05-90
		WO-A-	9005127	17-05-90
		EP-A-	0442924	28-08-91
		ES-T-	2053910	01-08-94
		JP-T-	4501561	19-03-92
		US-A-	5276204	04-01-94
-----				
DE-A-4129622	11-03-93	WO-A-	9305003	18-03-93
		EP-A-	0602108	22-06-94
		US-A-	5399792	21-03-95
-----				
DE-B-1228603		FR-A-	1487277	18-10-67
		GB-A-	1111196	
		NL-A-	6608848	25-01-67
		US-A-	3729520	24-04-73
-----				
US-A-4338221	06-07-82	NONE		
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C11C3/12 C27/02 C07C29/149 C07C33/0 C11D1/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 370 273 (HENKEL) 30.Mai 1990 siehe Seite 6, Zeile 55 - Seite 7, Zeile 23 ---	1,6
A	DE,A,41 29 622 (HENKEL) 11.März 1993 siehe das ganze Dokument ---	1,6
A	DE,B,12 28 603 (HENKEL) 17.November 1966 siehe das ganze Dokument ---	1,6
A	US,A,4 338 221 (G.M. QUALEATTI) 6.Juli 1982 siehe das ganze Dokument -----	1,6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24.Oktober 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07.11.95.

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-370273	30-05-90	DE-A- 3837947	10-05-90
		WO-A- 9005127	17-05-90
		EP-A- 0442924	28-08-91
		ES-T- 2053910	01-08-94
		JP-T- 4501561	19-03-92
		US-A- 5276204	04-01-94
DE-A-4129622	11-03-93	WO-A- 9305003	18-03-93
		EP-A- 0602108	22-06-94
		US-A- 5399792	21-03-95
DE-B-1228603		FR-A- 1487277	18-10-67
		GB-A- 1111196	
		NL-A- 6608848	25-01-67
		US-A- 3729520	24-04-73
US-A-4338221	06-07-82	KEINE	

